

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08K 3/36, 7/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/64504 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03381 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1998 (05.06.98) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEVERS, Werner [DE/DE]; Inselsbergstrasse 9, D-65929 Frankfurt am Main (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE). (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03381 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1998 (05.06.98) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEVERS, Werner [DE/DE]; Inselsbergstrasse 9, D-65929 Frankfurt am Main (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE). (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03381 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1998 (05.06.98) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEVERS, Werner [DE/DE]; Inselsbergstrasse 9, D-65929 Frankfurt am Main (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE). (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: NANOPOROUS INTERPENETRATING ORGANIC-INORGANIC NETWORKS (54) Bezeichnung: NANOPORÖSE INTERPENETRIERENDE ORGANISCH-ANORGANISCHE NETZWERKE (57) Abstract <p>Interpenetrating organic and inorganic networks with a maximum dimension of 100 nm are produced by: (1) mixing aqueous solutions or dispersions of organic polymers capable of forming polymer networks in aqueous phase, polymer precursors or the mixtures thereof and silicon dioxide components; (2) changing the pH value and/or thermally treating the aqueous solution or dispersion in order to form a gel made of interpenetrating organic and silica gel networks and (3) drying the gel.</p>				
(57) Zusammenfassung <p>Die Herstellung von Materialien mit in Dimensionen von maximal 100 nm interpenetrierenden organischen und anorganischen Netzwerken erfolgt durch (1) Mischen von wässrigen Lösungen oder Dispersionen von zur Ausbildung von Polymernetzwerken in wässriger Phase fähigen organischen Polymeren, Polymervorläufern oder deren Gemischen und von Siliciumdioxid-Komponenten, (2) Änderung des pH-Werts und/oder thermische Behandlung der wässrigen Lösung oder Dispersion zur Ausbildung eines Gels aus interpenetrierenden organischen und Kieselgel-Netzwerken und (3) Trocknen des Gels.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

5 Nanoporöse interpenetrierende organisch-anorganische Netzwerke

Die Erfindung betrifft nanoporöse interpenetrierende organisch-anorganische Netzwerke, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

10

Organische Polymere zeichnen sich oft durch gute Verformbarkeit und Elastizität aus. Sie sind jedoch für viele Anwendungen nicht hart und kratzfest genug. Keramische Werkstoffe dagegen sind hart und kratzfest, jedoch in der Regel spröde und nicht elastisch. Will man die Eigenschaften von organischen Polymeren und

15 anorganischen Keramiken verbinden, so kann man versuchen, aus beiden Werkstoffen einen möglichst einheitlichen gemischten Werkstoff herzustellen. Verschiedene Ansätze in dieser Richtung sind bekannt.

20

In der US-A-4,980,396 wird eine Zusammensetzung beschrieben, umfassend ein Organopolysiloxan, einen Füllstoff vom Silicatyp, eine Organosiliconverbindung des Isocyanurat-Typs und ein organisches Lösungsmittel. Die Zusammensetzung wird verwendet, um einen Fluorsiliconkautschuk an Metall, Kunststoff und andere Materialien fest zu binden, wobei ein Fluorsilicatkautschuk durch atmosphärische Heißluftvulkanisierung vulkanisiert werden soll. Die Inhaltsstoffe werden in Form

25 einer Lösung bzw. Aufschlämmung beispielsweise in Ethylacetat als organischem Lösungsmittel eingesetzt.

30

In der US-A-5,342,876 wird ein Verfahren zur Herstellung von porösen und kugelförmigen Siliciumdioxidpartikeln beschrieben, bei dem Polyacrylamid-Polymere als Koagulationswachstumsmittel für die Koagulation von Kieselgelen eingesetzt werden. Es werden dabei Kieselgelkoagulate erhalten, die ein Porenvolumen von 0,3 bis 1,0 cm³/g aufweisen. Es wird kein interpenetrierendes Netzwerk von Siliciumdioxid und Polyacrylamid ausgebildet, so daß das Polyacrylamid aus dem hergestellten Körper herausgelöst werden kann. Das

Polyacrylamid dient somit zum Aufbau des Siliciumdioxidkörpers und ist kein Bestandteil eines organisch-anorganischen Netzwerks.

Weiterhin wurden in verschiedenen Ansätzen siliciumorganische
5 Ausgangsverbindungen eingesetzt, um zu organisch-anorganischen Hybridmaterialien zu gelangen. Dabei muß bei der Verarbeitung der sehr kostspieligen siliciumorganischen Verbindungen in einem organischen Lösungsmittel gearbeitet werden. Sowohl die Verfahrensführung als auch die Ausgangsstoffe sind sehr kostspielig, so daß die Anwendungsmöglichkeiten dieses
10 Verfahrens auf Spezialanwendungen beschränkt sind.

Zu dieser Gruppe von Verfahren zählen Herstellungsverfahren von Nanocomposit-Materialien, bei denen Alkenylsilane thermisch oder photochemisch polymerisiert werden. Nach der Polymerisation der organischen Bestandteile wird durch
15 Hydrolyse ein anorganisches Netzwerk hergestellt. Hierbei sind Bulkmaterialien mit hoher Dichte zugänglich. Diese Materialien sind wiederum extrem kostspielig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Materialien mit in sehr kleinen Dimensionen penetrierenden
20 organischen und anorganischen Netzwerken, das von preiswerten Ausgangsmaterialien ausgeht und zu Produkten mit vielseitig einstellbaren Eigenschaften führt. Dabei sollen insbesondere Aerogele und Xerogele mit niedriger thermischer Leitfähigkeit und erhöhter Schallabsorption sowie Composit-Materialien zugänglich sein, die die Eigenschaften organischer Polymere und anorganischer
25 Keramiken verbinden.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Materialien mit in Dimensionen von maximal 100 nm interpenetrierenden organischen und
30 anorganischen Netzwerken durch

- (1) Mischen von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von zur Ausbildung von Polymernetzwerken in wäßriger Phase fähigen organischen Polymeren,

Polymervorläufern oder deren Gemischen und von Siliciumdioxid-Komponenten,

5 (2) Änderung des pH-Werts und/oder thermische Behandlung der wäßrigen Lösung oder Dispersion zur Ausbildung eines Gels aus interpenetrierenden organischen und Kieselgel-Netzwerken und

(3) Trocknen des Gels.

10 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die vorstehend aufgeführten Materialien nach Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und Xerogelen herstellbar sind, wobei neben anorganischen Ausgangsstoffen zur Herstellung von Aerogelen und Xerogelen organische Polymere oder Polymervorläufer eingesetzt werden, die unter den Bedingungen der Bildung von Aerogelen und Xerogelen organische Netzwerke
15 ausbilden können. Nachstehend werden zunächst die Ausgangsmaterialien und sodann die unterschiedlichen Verfahrensvarianten beschrieben.

Zur Ausbildung des organischen Polymernetzwerks werden solche organischen Polymere, Polymervorläufer oder deren Gemische eingesetzt, die in wäßriger Phase
20 Netzwerke ausbilden können.

Prinzipiell eignen sich dazu alle organischen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymere, worunter hier Polymerisate, Polykondensate oder Polyaddukte verstanden werden, die in Wasser vernetzt werden können. Beispiele
25 sind nichtionischer Polyvinylalkohol, der vollständig oder teilweise aus Polyvinylacetat verseift sein kann, Polyethylenglykol, anionische Polymere wie Carboxymethylcellulose und Natriumpoly(meth)acrylat oder andere Poly(meth)acrylate, oder kationische Polymere, Polyamide oder Polyvinylamine sowie deren Gemische. Auch Homo- und Copolymere von Sterolen, wie
30 Gallensäurehomopolymere, -copolymere oder -oligomere, wie sie in der EP-A-0 549 967 beschrieben sind, oder Cholesterin können eingesetzt werden. Vorzugsweise werden neben Polyvinylalkohol oder Poly(meth)acrylaten auf Formaldehyd oder Formaldehyd enthaltenden Harzen basierende organische

Polymere oder deren Vorläufer verwendet. Dies sind vornehmlich Melaminharze, Phenolharze oder Resorcinharze. Besonders bevorzugt sind Melamin-Formaldehydharze, die gegebenenfalls Lösungsvermittler, wie Sulfamat enthalten und vorzugsweise im pH-Bereich von 5 bis 6 gelieren. Diese Polymere sollten mit

5 gängigen Vernetzern, wie Formaldehyd oder Glutardialdehyd in wäßrigem Medium vernetzbar sein. Allgemein können als Vernetzer für die organische Komponente auch aliphatische und aromatische Dialdehyde, insbesondere Glutardialdehyd, aliphatische oder aromatische Diepoxide oder aliphatische und aromatische Diisocyanate eingesetzt werden.

10

Das organische Polymernetzwerk wird vorzugsweise durch Polykondensation in der wäßrigen Phase erhalten. Polymere und Polymervorläufer, die radikalisch in wäßriger Phase polymerisiert werden können, können jedoch auch eingesetzt werden.

15

Melamin-Formaldehydkondensate sind beispielsweise in der US-A-5,086,085 beschrieben. Resorcin-Formaldehydkondensate sind beispielsweise in der US-A-4,873,218 beschrieben.

20

Vorzugsweise werden organische Polymere oder Polymervorläufer oder deren Gemische ausgewählt, die durch Einstellung des pH-Wertes oder der Temperatur im gleichen Bereich wie das anorganische (silikatische) Netzwerk polykondensieren.

25

Werden Polyacrylsäuren oder Gallensäurehomopolymere oder -copolymere gemäß EP-A-0 549 967 wie auch andere Derivate der Polyacrylsäure oder des Polyacrylsäureamids eingesetzt, so kann zusätzlich ihr enormes Quellverhalten ausgenutzt werden, so daß die Polyacrylsäuren auch bereits vernetzt und in getrockneter Form eingesetzt werden können, wobei sie zur Quellung in ein

30 Kieselsäuresol gegeben werden können. Der Ausdruck "organische Polymere, Polymervorläufer oder deren Gemische" bezeichnet somit alle Komponenten, die notwendig sind, um in wäßriger Lösung oder Dispersion ein Polymernetzwerk zu erhalten. Insbesondere schließt dieser Ausdruck Polymere, Präpolymere,

Monomere, Vernetzer und andere zur Polymerisation bzw. Vernetzung dienende Stoffe ein.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Siliciumdioxid-Komponenten sind solche
- 5 Komponenten, die in wäßriger Lösung polymere Netzwerke bilden können. Vorzugsweise werden als Siliciumdioxid-Komponente Wasserglas, Schichtsilikate oder Kieselsäuren eingesetzt. Metalloxide, die für die Sol-Gel-Technik geeignet sind, sind beispielsweise in C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kapitel 2 und 3, Academic Press Inc., New York, beschrieben. Als bevorzugte
- 10 Komponente wird dabei freie Kieselsäure eingesetzt, die beispielsweise aus Wasserglas durch Abtrennung der Kationen mittels Ionentauschern hergestellt werden kann. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der EP-A-0 658 513 beschrieben. Freie Kieselsäure, aus der die Kationen entfernt sind, hat eine sehr gute Kompatibilität mit zur Ausbildung von Polymernetzwerken fähigen organischen
- 15 Polymeren, Polymervorläufern oder deren Gemischen und kann unter verschiedensten Bedingungen in Abhängigkeit von pH-Wert und Konzentration stabile Sole und Gele bilden. Im allgemeinen sind verwendbare Kieselsäuren aus Natrium- oder Kaliumoxid und Siliciumdioxid aufgebaut. Es können auch kolloide Kieselsäuren eingesetzt werden.
- 20 Besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine Kombination aus Wasserglas oder insbesondere freier Kieselsäure und Melaminharzen, insbesondere handelsüblichen sulfamatmodifizierten Melaminharzen eingesetzt.
- 25 Als weitere Inhaltsstoffe können mit einer wäßrigen Phase verträgliche Inhaltsstoffe verwendet werden, die üblicherweise zum Aufbau von Polymeren oder Kieselgelen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Füllstoffe in Form von Teilchen, Fasern, Geweben, Vliesen, Matten oder deren Gemischen, Funktionsstoffe, wie Farbstoffe, Indikatoren, Biomoleküle, z.B. als wäßrige oder nichtwäßrige Lösungen,
- 30 Dispersionen oder Suspensionen, oder deren Gemische eingesetzt. Als Biomoleküle kommen beispielsweise Proteine, wie Enzyme, Transportproteine, Rezeptoren oder Antikörper in Betracht. Diese Füll- oder Funktionsstoffe können die elektrischen, dielektrischen, optischen, mechanischen, rheologischen,

sensorischen, permativen oder diffusiven Eigenschaften der erhaltenen Materialien gezielt beeinflussen.

- Insbesondere bei der Herstellung von Wärmedämmstoffen werden
- 5 IR-Trübungsmittel als Füllstoffe eingefügt, die zur Verminderung des Strahlungsbeitrags der Wärmeleitfähigkeit dienen. Geeignete IR-Trübungsmittel sind beispielsweise Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Zirkonoxid oder deren Gemische. Sie können der wäßrigen Lösung oder Dispersion bzw. dem Sol zugesetzt werden.
- 10 Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit der erhaltenen Formkörper oder Materialien können ebenfalls Füllstoffe zugesetzt werden. Insbesondere werden Fasern, beispielsweise in Form von Vliesen oder Matten zugesetzt. Als Fasermaterial können sowohl anorganische Fasern, wie Glasfasern oder
- 15 Mineralfasern, als auch organische Fasern, wie Polyesterfasern, Polyamidfasern oder Nylonfasern verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, beispielsweise können Polyesterfasern eingesetzt werden, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind. Zudem können geschwärzte Fasern, beispielsweise mit Ruß geschwärzte PET-Fasern eingesetzt werden, wenn der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit des resultierenden Materials vermindert werden soll.
- 20 Die Brandklasse des nach der Trocknung erhaltenen Materials wird durch die Brandklasse des Aerogels, der organischen Komponente und des Fasermaterials bestimmt. Um eine möglichst günstige Brandklasse (schwer entflammbar oder unbrennbar) des Materials zu erhalten, werden vorzugsweise Fasern aus nicht
- 25 brennbarem Material, beispielsweise Mineral- oder Glasfasern eingesetzt. Beispiele schwerentflammbarer Fasern sind Melaminharzfasern sowie schwer entflammbare Polyesterfasern.
- Um bei der Verwendung als Wärmedämmmaterialien eine Erhöhung der
- 30 Wärmeleitfähigkeit durch die zugesetzten Fasern zu vermeiden, sollte der Volumenanteil der Fasern 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das getrocknete Material, betragen. Zudem sollte die Wärmeleitfähigkeit des Fasermaterials so gering wie möglich sein, vorzugsweise geringer als 1 W/mK.

Durch geeignete Wahl von Faserdurchmesser und/oder Fasermaterial können der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit vermindert und eine größere mechanische Festigkeit erzielt werden. Dazu soll vorzugsweise der Faserdurchmesser bei nichtmetallisierten Fasern 0,1 bis 30 µm und/oder bei metallisierten Fasern 0,1 bis 20 µm betragen.

Die mechanische Festigkeit des nach der Trocknung erhaltenen Materials wird weiterhin durch Länge und Verteilung der Fasern in der wäßrigen Lösung oder Dispersion beeinflusst. Die Fasern können beispielsweise als einzelne Fasern ungeordnet oder ausgerichtet eingebracht werden. In diesem Fall sollten sie, um eine hinreichende Festigkeit des Verbundmaterials zu gewährleisten, eine Länge von mindestens 1 cm, vorzugsweise mindestens 2 cm aufweisen.

Ebenso können Vliese oder Matten verwendet werden, die mit der Lösung oder Dispersion durchtränkt sind, wobei auch mehrere Vliese oder Matten übereinander geschichtet werden können. Im Falle der Schichtung von Matten mit einer Vorzugsrichtung ist eine Änderung der Vorzugsrichtung von einer Schicht zur nächsten vorteilhaft.

Weitere Inhaltsstoffe sind

- Farbstoffe in typischen Konzentrationen, um die Farbe des erfindungsgemäßen Materials festzulegen. Grundsätzlich können alle Farbstofftypen entweder in Lösung oder in Dispersion eingesetzt werden.
- Stabilisatoren, z.B. UV-Stabilisatoren und hygroskopische Komponenten, z.B. Polyacrylsäuren, sowie Amine, z.B. Polyvinylamine oder immobilisierte Silylamine, die die Quellwirkung und das Adsorptionsverhalten des Materials beeinflussen.
- flammhemmende Stoffe, wie sie als Zuschlagsstoffe für die eingesetzten Polymere typischerweise verwendet werden, z.B. Phosphate und Bromverbindungen, sowie IR-Absorber.
- Indikatoren, z.B. pH-Indikatoren, sowie Biomoleküle, z.B. Proteine, wie Enzyme, Transportproteine, Rezeptoren oder Antikörper, wie

fluoreszenzmarkierte Antikörper und Farbstoffe, die das optische Verhalten (Absorption, Reflexion, Fluoreszenzquenching) in Gegenwart von zu detektierenden Substanzen ändern.

- 5 Die Inhaltsstoffe können kovalent, durch Einschluß in einem Hohlraum aufgrund der Größe, oder aber durch Wasserstoffbrückenbindungen im Composit gebunden sein. Es können auch spezielle Immobilisierungstechniken, wie sie aus der Farbstofftechnik und Biotechnologie bekannt sind, eingesetzt werden. Wichtig ist jedoch, daß sie während des bestimmungsgemäßen Gebrauchs nicht freigesetzt
10 werden. Die Inhaltsstoffe können vor, während und/oder nach dem Trocknungsprozeß, dann vorzugsweise vor einer nachgeschalteten Nachkondensation des organischen Netzwerks eingebracht werden. Es ist ebenfalls möglich, zunächst ein Granulat des Materials herzustellen, zu mahlen und danach mit einem oder mehreren der oben genannten Füll- und Funktionsstoffe zu
15 vermischen.

- In der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien eingesetzten Lösung oder Dispersion beträgt das Gewichtsverhältnis von Siliciumdioxid-Komponenten zu organischen Polymeren und/oder Polymervorläufern vorzugsweise 10 bis 98,
20 besonders bevorzugt 20 bis 90, insbesondere 30 bis 80. Zur Herstellung von Aerogelen oder Xerogelen beträgt das Verhältnis vorzugsweise 10 bis 98, besonders bevorzugt 20 bis 90. Zur Herstellung von Composit-Materialien beträgt das Verhältnis vorzugsweise 20 bis 90, insbesondere 30 bis 80.

- 25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wäßrige Lösung enthält vorzugsweise 3 bis 70, besonders bevorzugt 5 bis 50, insbesondere 5 bis 35 Gew.-% Inhaltsstoffe, bezogen auf die gesamte wäßrige Lösung oder Dispersion. Dabei beträgt der Anteil an Polymeren und/oder Polymervorläufern vorzugsweise 1 bis 50, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%. Der Anteil an Siliciumdioxid-
30 Komponenten beträgt vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%.

Die wäßrige Lösung oder Dispersion zur Ausbildung von Polymernetzwerken kann nach beliebigen geeigneten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise können getrennte wäßrige Lösungen oder Dispersionen der organischen und anorganischen Materialien hergestellt und sodann vermischt werden. Es können
5 auch alle Materialien nacheinander in Wasser gelöst oder dispergiert werden. Der pH-Wert der so erhaltenen Lösung wird vorzugsweise so eingestellt, daß eine für den Mischvorgang notwendige Verweilzeit eingehalten wird, bis sich aus dem Sol ein Gel bildet.

10 Als wäßrige Phase wird vorzugsweise Wasser eingesetzt. Es kann jedoch auch ein Gemisch aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Polyolen, cyclischen Ethern u.s.w. eingesetzt werden. Dabei beträgt der Anteil an organischem Lösungsmittel, sofern es vorliegt, vorzugsweise 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%. In der Regel wird in Wasser als wäßriger Phase
15 gearbeitet.

Die wäßrige Phase mit den organischen und anorganischen Ausgangssubstanzen, die ein Sol sein kann, wird im zweiten Schritt durch Änderung des pH-Werts und/oder durch thermische Behandlung der wäßrigen Lösung oder Dispersion in ein
20 Gel aus interpenetrierenden organischen und Kieselgel-Netzwerken überführt. Durch entsprechende Einstellung des pH-Wertes kann die Bildung des silikatischen Netzwerks (Kieselgels) vor der Bildung des organischen Netzwerks erfolgen. Es können jedoch auch silikatisches und organisches Netzwerk parallel gebildet werden oder das organische Netzwerk zuerst. Durch Zugabe einer Base oder einer
25 Säure können über die Steuerung des pH-Werts die Zeit zur Gelbildung und der Aufbau der beiden Netzwerke gesteuert werden. Der Aufbau der Netzwerke hängt auch davon ab, ob Vernetzer für das organische Netzwerk eingesetzt werden. Vorzugsweise wird zur Gelbildung der pH-Wert auf 3 bis 7 eingestellt.

30 Ein festes Gel kann auch durch Temperaturerhöhung bis unterhalb des Siedepunkts von Wasser bzw. auch darüber, sofern in einer Druckapparatur ein Sieden des Wasser verhindert werden kann, bewirkt werden. Dabei kann in Abhängigkeit von der Temperatur im Zeitraum von Sekunden bis wenigen Stunden ein festes Gel

erhalten werden. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur von 10 bis 90°C, besonders bevorzugt 30 bis 85°C gearbeitet, wobei die Zeit zur Ausbildung des Gels vorzugsweise 0,1 Sekunden bis 2 Stunden beträgt.

- 5 Das so erhaltene Gel kann bei erhöhtem Druck im Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 12 bar unter einer Temperatur von 10 bis 200°C, vorzugsweise 5 bis 150°C, insbesondere 50 bis 150°C gehärtet und gealtert werden. Dabei wird der Druck so gewählt, daß ein Sieden des Wassers verhindert wird.

- 10 Es können auch pH-Wert-Änderung und Temperaturerhöhung simultan eingesetzt werden.

- Besonders bevorzugt wird das Gel durch Einstellen des pH-Werts auf 3 bis 8, insbesondere 5 bis 6 und Erhöhung der Temperatur auf einen Wert von 0 bis 85°C
15 bei Umgebungsdruck hergestellt.

- Im Gel liegt ein interpenetrierendes Netzwerk von silikatischem und organischem Netzwerk vor. Dabei können auch silikatisches Netzwerk und organisches Netzwerk miteinander verbunden sein, beispielsweise durch kovalente Bindungen,
20 Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Bindungen.

- Die organischen und anorganischen (silikatischen) Netzwerke interpenetrieren in Dimensionen von maximal 100 nm, vorzugsweise maximal 50 nm, besonders bevorzugt maximal 30 nm, insbesondere maximal 15 nm. Der Ausdruck
25 "Dimensionen" bedeutet dabei, daß in mindestens 50, vorzugsweise 70, insbesondere 80 Gew.-% der Netzwerke von jedem Punkt des Netzwerks in einem Abstand von maximal 100, vorzugsweise maximal 50, besonders bevorzugt maximal 30, insbesondere maximal 15 nm die Grenze der entsprechenden organischen oder anorganischen Phase erreicht wird. Wird von einem Modell interpenetrierender
30 Röhren ausgegangen, so gibt diese Zahl den maximalen Röhrendurchmesser für jedes Netzwerk an. Da die Netzwerke zumindest teilweise aneinander anliegen und auch miteinander verbunden sein können, wird in der Regel in diesem Abstand eine Phasengrenze von organischer zu anorganischer Netzwerkphase erreicht. Es kann

somit auch von einem Gemisch aus organischer und anorganischer Phase auf Nanometer-Skala gesprochen werden.

5 Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen interpenetrierenden Netzwerken liegen in den meisten bekannten Gemischen aus organischen und anorganischen Materialien wesentlich größere Dimensionen vor.

Nach der Ausbildung eines Gels aus interpenetrierenden organischen und Kieselgel-Netzwerken wird das Gel getrocknet. Die Trocknung kann dabei auf
10 beliebige Weise erfolgen, wodurch unterschiedliche Materialien zugänglich sind. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird das Trocknen unter Bedingungen ausgeführt, die zu einem Xerogel oder Aerogel führen. Die Unterteilung in Aerogele und Xerogele erfolgt dabei nach Art der verwendeten Trocknungstechnik, mit der das im Gel enthaltene Lösungs- oder Dispergiermittel entfernt wird. Ein
15 getrocknetes Gel wird als Aerogel bezeichnet, wenn das Lösungs- oder Dispergiermittel des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Drucks entfernt wird. Hierdurch wird keine Flüssig-Dampf-Phasengrenze durchlaufen und daher erfolgt auch keine Ausbildung von Kapillarkräften, die während der Trocknung zu einem Gelkollaps
20 führen. Wird das Lösungs- oder Dispergiermittel dagegen unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, bezeichnet man das entstehende Gel als Xerogel. Hierbei ändert sich die räumliche Anordnung des Netzwerks, so daß die Abstände zwischen den Strukturelementen wesentlich kleiner werden. Verfahren zur Trocknung des Gels zur Bildung von Xerogelen sind beispielsweise in Annu. Rev.
25 Mater. Sci. 1990, 20, Seite 269 ff.: L.L. Hench und W. Vasconcelos: Gel-Silica Science beschrieben. Trocknungsverfahren zur Herstellung von Aerogelen sind beispielsweise in S. S. Kistler, J. Phys. Chem. 36 (1932) beschrieben.

Die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele/Xerogele weisen vorzugsweise eine
30 Dichte von maximal 0,6, besonders bevorzugt maximal $0,3 \text{ g/cm}^3$ auf. Sie haben dabei vorzugsweise eine Wärmeleitfähigkeit von maximal $0,06 \text{ W/mK}$, besonders bevorzugt von maximal $0,04 \text{ W/mK}$. Insbesondere bei einem relativen Gewichtsanteil des anorganischen Netzwerks von 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10

Gew.-%, bezogen auf das gesamte Aerogel, ist es möglich, Aerogele mit einer Dichte von weniger als $0,27 \text{ g/cm}^3$ herzustellen.

5 Die erfindungsgemäßen Aerogele weisen eine gegenüber bekannten anorganischen Aerogelen erhöhte mechanische Festigkeit auf.

Die Aerogele können aufgrund ihrer niedrigen Wärmeleitfähigkeit als Wärmedämmmaterialien (thermische Isolationsmaterialien) und aufgrund ihrer hohen Schallabsorption als Schalldämpfungsmaterialien eingesetzt werden. Hierzu können
10 beliebige geeignete Formkörper oder Oberflächenbeschichtungen aus dem Aerogel hergestellt werden. Die Aerogele können in möglichst hoher Volumenkonzentration entweder direkt als Aerogelformkörper, beispielsweise in Form von Platten, Rollen, Filmen oder Kugeln, oder Granulatschüttung eingesetzt werden. Die Herstellung der Formkörper kann dabei vor der Gelbildung, beispielsweise durch Einbringen der
15 wäßrigen Lösung oder Dispersion in eine Form oder Aufbringen auf eine Oberfläche und anschließende Ausbildung des Gels und Trocknung hergestellt werden.

Es ist weiterhin möglich, die Aerogele nach dem Stand der Technik mit gängigen Konfektionierungstechniken, beispielsweise als wärmedämmende Beimischung in
20 Schäumen gemäß der EP-A-0 667 370, in der hydrophobisierten Form in wäßrigen Suspensionen gemäß DE-A-44 37 424 oder als Füllstoff in keramischen Weiterverarbeitungstechniken eingesetzt werden, wie sie in der WO 96/15997 und der WO 96/15998 beschrieben sind. In Verbindung mit Extrusionstechniken ist es von besonderem Vorteil, daß die mechanische Druckstabilität (Elastizitätsmodul)
25 gegenüber den ohne organische Bestandteile hergestellten Aerogelen bei vergleichbarer Dichte wesentlich erhöht ist. Die Beschichtung von Oberflächen ist aufgrund des Haftvermögens der Lösungen oder Dispersionen gut möglich. Geeignete Verfahren zum Auftragen sind beispielsweise das Verspritzen, das Spachteln oder das Verstreichen. Nach Trocknung der aufgetragenen Schichten
30 erhält man gut haftende, wärmeisolierende und schallabsorbierende Oberflächenbeschichtungen. Als Schallabsorptionsmaterialien können die Materialien direkt oder in Form von Resonanzabsorbern verwendet werden, da sie

eine geringe Schallgeschwindigkeit und verglichen mit monolithischen Aerogelen eine höhere Schalldämpfung aufweisen.

- Aufgrund der hohen inneren Oberfläche sind die Aerogele auch als
- 5 Adsorptionsmaterialien verwendbar. Sie weisen typischerweise Porengrößen im Bereich von 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 20 auf. Sie können somit als Adsorptionsmittel für eine Vielzahl von Stoffen verwendet werden, die entweder an den eingesetzten organischen Polymeren oder den Kieselgelen adsorbieren können. Sie können zudem aufgrund ihrer durchgängigen Poren als
- 10 Filtermaterialien eingesetzt werden.

Zudem weisen sie Barriereigenschaften gegen Wasser und/oder organische Lösungsmittel auf.

- 15 Sie können ferner als Füllmaterial für chromatographische Trennsäulen, beispielsweise zur chiralen Selektion und/oder Trennung von Enantiomeren eingesetzt werden. Außerdem sind sie als Basismaterial für Membranen geeignet.

- Weiterhin können sie im Elektronikbereich, beispielsweise zur Herstellung
- 20 integrierter Schaltkreise (IC) eingesetzt werden.

- Zudem können sie mit Verbindungen beladen werden, die ihre Verwendung als Sensoren ermöglicht. Beispielsweise können funktionale Einheiten in den Aerogelen eingeschlossen werden, wie pH-Indikatoren oder Feuchtigkeitsindikatoren. Somit
- 25 sind die erfindungsgemäßen Aerogele in einer Vielzahl von Sensor-Anwendungen einsetzbar.

- In Verbindung mit Farbstoffen, Indikatoren, und/oder Biomolekülen, wie Proteinen, z.B. Enzymen, Transportproteinen, Rezeptoren oder Antikörpern sind sie so in der
- 30 medizinischen Diagnostik und Sensorik einsetzbar.

Sie können zudem zur verlangsamten Wirkstofffreisetzung eingesetzt werden. Dazu werden sie mit Wirkstoffen beladen, die reversibel an die Netzwerke gebunden

werden. Die Anbindung kann beispielsweise über die Silikatstrukturen oder über gegebenenfalls im organischen Netzwerk vorliegende Aminogruppen erfolgen. So können beispielsweise Wirkstoffe, wie Cholesterin und andere pharmazeutische Wirkstoffe, verlangsamt freigesetzt werden. Hierbei kann die spezifische Bindung bestimmter Verbindungen an das Aerogel ausgenutzt werden. Beispielsweise kann auch durch eine pH-Änderung das Bindungsverhalten modifiziert werden.

Gegenüber nicht mit organischen Polymernetzwerken modifizierten Aerogelen weisen die erfindungsgemäßen Aerogele eine erhöhte Flexibilität und Elastizität auf. Sie können somit besonders bevorzugt mechanisch belastet werden, wobei sie insbesondere im Vergleich zu spröden rein anorganischen Aerogelen große Vorteile zeigen.

Durch entsprechende Auswahl geeigneter organischer Polymere können die Aerogele biokompatibel ausgerüstet werden, so daß zudem eine Anbindung von Biomolekülen, wie Proteinen, z.B. Enzymen, Transportproteinen, Rezeptoren oder Antikörpern möglich ist.

In Form von Xerogelen können die erfindungsgemäßen Materialien für entsprechende Anwendungen eingesetzt werden, wobei das Porenvolumen geringer ist als bei den Aerogelen. Es kann für die Anwendungen auf die vorstehende Beschreibung der Aerogele verwiesen werden.

Das Trocknen der Gele kann auch unter Bedingungen ausgeführt werden, die zu einem Composit-Material führen. Dabei kann das Composit-Material calciniert werden. Zur Herstellung von Composit-Materialien werden die Gele so entwässert, so daß die Netzwerkstrukturen kollabieren und ein kompakter Festkörper erhalten wird, der nur geringe Mengen an Poren oder keine Poren aufweist. Typischerweise haben diese Festkörper eine Dichte von 0,8 bis 1,2 g/cm³. Die so erhaltenen Composit-Materialien können, wie bei den Aerogelen beschrieben, in beliebige Formen gebracht werden oder als Oberflächenbeschichtungen verwendet werden. Sie weisen dabei deutlich unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zu organischen Polymeren oder anorganischen Keramiken auf. Zudem sind die

Materialien in der Regel transluzent. Insbesondere in Verbindung mit Füllstoffen, wie sie vorstehend beschrieben sind, werden Materialien mit sehr vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere in bezug auf Elastizität und mechanische Festigkeit erhalten. Die Materialien sind kratzfest und temperaturstabil und wesentlich weniger
5 brüchig und spröde als silikatische Materialien. Durch Temperaturbehandlung, insbesondere Calcinieren, vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 200°C, besonders bevorzugt 90 bis 150°C, insbesondere 90 bis 130°C können die organischen Netzwerke weiter verschmolzen bzw. gehärtet werden. Bei Verwendung von kondensierbaren organischen Polymeren kann eine
10 weitergehende Kondensation eintreten. So können diese nicht-porösen Materialien in Form von Granulaten zur Herstellung von Formkörpern eingesetzt werden, wobei die Granulate vorzugsweise unter Erwärmen verpreßt werden. Bei geeigneten Anteilen an organischen Netzwerken können die Granulate beispielsweise durch Extrudieren geformt werden. Bei Verwendung als Bulk-Materialien sind
15 erfindungsgemäß sogenannte Nanocomposites zugänglich, die wesentlich preiswerter als die bisher bekannten Nanocomposites herstellbar sind. Aus den Composit-Materialien können somit Granulate oder keramische Formkörper hergestellt werden. Auch für Oberflächenbeschichtungen sind diese Composit-Materialien geeignet. Beispielsweise können bei ihrer Verwendung flexible und
20 kratzfeste Oberflächen erhalten werden.

Die anorganischen Netzwerke lassen sich erfindungsgemäß chemisch modifizieren. Dazu kann beispielsweise ein Lösungsmittelaustausch in den Gelen mit einem organischen Lösungsmittel erfolgen, wie es beispielsweise in der
25 EP-A 0 658 513 beschrieben ist. Hierdurch können beispielsweise durch überkritische Trocknung in Methanol Methoxygruppen oder allgemeiner durch Trocknung in Alkanolen Alkoxygruppen aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist auf die kovalente Aufbringung von hydrophoben Gruppen beschränkt.

30 Eine organische Modifizierung der erfindungsgemäßen Gele, bei der sich der organische Anteil frei wählen läßt, ist beispielsweise in der WO 97/10178 beschrieben. Dabei können beispielsweise Komponenten zur hydrophoben Oberflächenmodifikation ins Lösungsmittel eingebracht werden, wonach überkritisch

oder unterkritisch getrocknet wird. Es können auch mehrere Lösungsmittelwechsel mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln nacheinander erfolgen. Werden zusätzliche Stoffe zur Hydrophobierung zugesetzt, so kann überschüssige Reaktionslösung vor der anschließenden Trocknung durch Waschen mit reinem Lösungsmittel entfernt werden. Als organische Lösungsmittel kommen im
5 allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan,
10 n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt wird Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Bevorzugtes Ziel der Oberflächenmodifikation ist die Einführung von kovalent gebundenen hydrophoben Oberflächengruppen, die bei der Anwendung
15 hydrolysestabil sind. Geeignete Gruppen sind Trialkylsilylgruppen der allgemeinen Formel $-\text{Si}(\text{R}_3)$, wobei R gleich oder verschieden sein kann und ein nichtreaktiver organischer Rest, wie C_{1-18} -Alkyl, vorzugsweise C_{1-6} -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, Cyclohexyl oder auch Phenyl ist. Es können auch C_{2-18} -Alkenyl, vorzugsweise C_{2-6} -Alkenylreste eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist die
20 Verwendung von Trimethylsilylgruppen zur dauerhaften Hydrophobierung des Materials, insbesondere des Aerogels.

Die Einbringung dieser Gruppen kann wie in der WO 94/25149 beschrieben erfolgen. Dabei wird eine Gasphasenreaktion zwischen dem Aerogel und einem
25 aktivierten Derivat des Trialkylsilans, beispielsweise einem Chlortrialkylsilan oder einem Hexaalkyldisilazan durchgeführt; siehe auch R. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley und Sons, 1979. Es kann auch ein acetonhaltiges Gel mit Trimethylisopropenoxysilan umgesetzt werden, siehe DE-C-195 02 453. Die Einführung hydrophober Oberflächengruppen ist keine notwendige Voraussetzung
30 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Aerogele mit niedriger Dichte, sondern sie ermöglicht eine Erweiterung des Anwendungsspektrums hinsichtlich wasserunempfindlicher Systeme.

Die Trocknung wird nach der Modifizierung im allgemeinen so lange fortgeführt, bis der Lösungsmittel-Restgehalt weniger als 0,1 Gew.-% beträgt. Als Trocknungsverfahren sind beispielsweise die Kontakt- und Konvektionstrocknung sowie elektrische Trocknungsverfahren geeignet.

5

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Dabei wurde die Wärmeleitfähigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Aerogele mit einer Heizdrahtmethode gemessen, siehe beispielsweise

10 O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol 21, 267 - 274 (1989) Academic Press Inc. New York.

Der Modul wurde mit einer Drei-Punkt-Biegemethode gemessen, siehe beispielsweise G. W. Scherer, S. A. Pardenek, R. M. Swiatek, J. Non-Crystalline
15 Solids, Vol. 107, 14 - 22 (1988) Academic Press Inc. New York.

Beispiel 1

20 Aus einer 7 Gew.-% Natriumwasserglaslösung wird über einen sauren Ionenaustauscher die freie Kieselsäure hergestellt und mit verdünnter 0,1 n Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,7 eingestellt. 100 ml dieser Lösung werden anschließend mit 10 ml einer auf 10 Gew.-% verdünnten Lösung eines handelsüblichen sulfamatmodifizierten Melaminharzes Typ Madurit[®] MW114 von
25 der Cassella AG, dessen pH-Wert mit 0,1 normaler Salzsäure ebenfalls auf 5,7 eingestellt wird, zu einem Sol vermischt und in 6 mm dicke Rohre gegossen. Anschließend wird das Sol für 6 Stunden bei 85°C geliert, abgekühlt und aus den Rohren herausgenommen. Danach wird das in den Poren des Gels vorhandene Wasser solange gegen Aceton ausgetauscht, bis die Konzentration des Wassers im
30 Aceton kleiner als 1 Gew.-% ist. Das erhaltene Gel wird im erhitzten Stickstoffstrom bei 150°C und 1000 l/h getrocknet. Die Feststoffdichte des getrockneten Gels beträgt 0,28 g/cm³ und die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur 47 mW/mK.

Beispiel 2

- Aus einer 7 Gew.-% Natriumwasserglaslösung wird über einen sauren Ionenaustauscher die freie Kieselsäure hergestellt und mit verdünnter 0,1 n
- 5 Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,7 eingestellt. 100 ml dieser Lösung werden anschließend mit 5 ml einer auf 10 Gew.-% verdünnten Lösung eines handelsüblichen sulfamatmodifizierten Melaminharzes Typ Madurit® MW114 von der Cassella AG, dessen pH-Wert mit 0,1 normaler Salzsäure ebenfalls auf 5,7 eingestellt wird, zu einem Sol vermischt und in 6 mm dicke Rohre gegossen.
- 10 Anschließend wird das Sol für 6 Stunden bei 85°C geliert, abgekühlt und aus den Rohren herausgenommen. Danach wird das in den Poren des Gels vorhandene Wasser solange gegen Aceton ausgetauscht, bis die Konzentration des Wassers im Aceton kleiner als 1 Gew.-% ist. Das erhaltene Gel wird im erhitzten Stickstoffstrom bei 150°C und 2000 l/h getrocknet. Die Feststoffdichte des getrockneten Gels
- 15 beträgt 0,22 g/cm³ und die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur 34 mW/mK.

Beispiel 3

- 20 Aus einer 7 Gew.-% Natriumwasserglaslösung wird über einen sauren Ionenaustauscher die freie Kieselsäure hergestellt und mit verdünnter 0,1 n Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,7 eingestellt. 100 ml dieser Lösung werden anschließend mit 6 ml einer auf 10 Gew.-% verdünnten Lösung eines handelsüblichen sulfamatmodifizierten Melaminharzes Typ Madurit® MW114 von
- 25 der Cassella AG, dessen pH-Wert mit 0,1 normaler Salzsäure ebenfalls auf 5,7 eingestellt wird, zu einem Sol vermischt. Zusätzlich wird dem Sol 1 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffanteil im Sol) handelsüblicher Acetylenruß mittels "Ultrathurax" beigemischt und in 6 mm dicke Rohre gegossen. Anschließend wird das Sol für 6 Stunden bei 85°C geliert, abgekühlt und aus den Rohren
- 30 herausgenommen. Danach wird das in den Poren des Gels vorhandene Wasser solange gegen Isopropanol ausgetauscht, bis die Konzentration des Wassers im Isopropanol kleiner als 1 Gew.-% ist. Das erhaltene Gel wird im erhitzten Stickstoffstrom bei 150°C und 1000 l/h getrocknet. Die Feststoffdichte des

getrockneten Gels beträgt $0,28 \text{ g/cm}^3$ und die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur 50 mW/mK .

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Materialien mit in Dimensionen von maximal 100 nm interpenetrierenden organischen und anorganischen Netzwerken durch
- 5
- (1) Mischen von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von zur Ausbildung von Polymernetzwerken in wäßriger Phase fähigen organischen Polymeren, Polymervorläufern oder deren Gemischen und von Siliciumdioxid-Komponenten,
- 10
- (2) Änderung des pH-Werts und/oder thermische Behandlung der wäßrigen Lösung oder Dispersion zur Ausbildung eines Gels aus interpenetrierenden organischen und Kieselgel-Netzwerken und
- 15
- (3) Trocknen des Gels.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymere oder deren Vorläufer auf Formaldehyd oder Formaldehyd enthaltenden Harzen, Polyvinylalkohol oder Poly(meth)acrylaten basieren.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Siliciumdioxid-Komponente Wasserglas, Schichtsilikate oder Kieselsäuren eingesetzt werden.
- 25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrigen Lösung Füllstoffe in Form von Teilchen, Fasern, Geweben, Vliesen, Matten oder deren Gemischen, Funktionsstoffe, wie Farbstoffe, Indikatoren, Biomoleküle, Rezeptoren oder deren Gemische zugesetzt werden.
- 30

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Materialien vor dem Trocknen das Wasser durch ein organisches Lösungsmittel ersetzt wird und die Kieselgele durch Silylierung organisch modifiziert werden.
- 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen unter Bedingungen ausgeführt wird, die zu einem Composit-Material führen, wobei das Composit-Material calciniert werden kann.
- 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen unter Bedingungen ausgeführt wird, die zu einem Xerogel oder Aerogel führen.
- 15
8. Materialien mit in Dimensionen von maximal 100 nm interpenetrierenden organischen und anorganischen Netzwerken, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 20
9. Aerogel aus in Dimensionen von maximal 100 nm interpenetrierenden organischen und anorganischen Netzwerken mit einer Dichte von maximal $0,6 \text{ g/cm}^3$.
- 25
10. Verwendung von Aerogelen nach Anspruch 9 oder Aerogelen, die gemäß dem Verfahren nach Anspruch 7 herstellbar sind, zur Herstellung von Formkörpern oder Oberflächenbeschichtungen mit Wärmedämm-, Schalldämpfungs- und/oder Adsorptionseigenschaften und/oder Barriereigenschaften gegen Wasser und/oder organische Lösungsmittel.
- 30
11. Verwendung von Composit-Materialien, die gemäß dem Verfahren nach Anspruch 6 herstellbar sind, zur Herstellung von Granulaten oder keramischen Formkörpern.
12. Formkörper oder Oberflächenbeschichtung aus Materialien nach Anspruch 8 oder 9.

13. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern oder Oberflächenbeschichtungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Lösungen oder Dispersionen in eine Form eingebracht oder auf eine Oberfläche aufgebracht werden und anschließend ein Gel ausgebildet und getrocknet wird.

5

14. Verwendung von Materialien, wie sie in einem der Ansprüche 6 bis 12 definiert sind, in Verbindung mit Farbstoffen, Indikatoren, Rezeptoren, Enzymen und/oder Biomolekülen für die medizinische Diagnostik und Sensorik.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No

PCT/EP 98/03381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K3/36 C08K7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 954 327 A (D. H. BLOUNT) 4 September 1990 see column 3, line 23 - line 34 see column 4, line 20 - column 5, line 2 see column 5, line 28 - line 52; claims 1-6; example 26 ---	1-14
Y	US 5 081 163 A (R. W. PEKALA) 14 January 1992 cited in the application see column 1, line 15 - line 35 see column 3, line 16 - line 31; claims 1-14 --- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 1999

Date of mailing of the international search report

22/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Name: International Application No.

PCT/EP 98/03381

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 15998 A (HOECHST AG) 30 May 1996 cited in the application see page 9, paragraph 2 - paragraph 3 see page 10, paragraph 3 see page 10, paragraph 5 - page 11 see page 13, paragraph 5 - page 14, paragraph 1; claims 1-14 ---	1-14
Y	US 5 075 348 A (A. REVIS) 24 December 1991 see column 2, line 24 - column 3, line 20; claims 1-15 ---	1-14
Y	EP 0 337 695 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 18 October 1989 see claims 1-11 ---	1-14
A	GB 919 425 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) see claims 1-12 ---	1
A	US 4 659 749 A (M. E. SORNIK) 21 April 1987 see claims 1-4 ---	1
A	EP 0 659 530 A (RÖHM GMBH) 28 June 1995 see claims 1-6 ---	1
A	US 5 506 290 A (W. SHAPER) 9 April 1996 see claims 1-11 ---	1
A	DE 43 27 923 A (ARBO MEDIZIN-TECHNOLOGIE GMBH) 23 February 1995 see claims 1-20 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 98/03381

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4954327	A	04-09-1990	NONE	
US 5081163	A	14-01-1992	US 5086085 A	04-02-1992
WO 9615998	A	30-05-1996	AU 4175296 A	17-06-1996
			CA 2205845 A	30-05-1996
			CN 1171094 A	21-01-1998
			EP 0793626 A	10-09-1997
			FI 972164 A	21-07-1997
			JP 10509941 T	29-09-1998
			NO 972315 A	26-06-1997
			PL 320456 A	29-09-1997
US 5075348	A	24-12-1991	JP 4266973 A	22-09-1992
			US RE34992 E	04-07-1995
EP 337695	A	18-10-1989	US 4885332 A	05-12-1989
			JP 2011665 A	16-01-1990
			US 5104929 A	14-04-1992
GB 919425	A		NONE	
US 4659749	A	21-04-1987	NONE	
EP 659530	A	28-06-1995	DE 4343868 A	29-06-1995
			CZ 9403271 A	13-12-1995
			HU 69756 A	28-09-1995
			PL 306480 A	26-06-1995
			RU 2097186 C	27-11-1997
			SI 9400451 A	30-06-1995
			SK 156894 A	11-07-1995
US 5506290	A	09-04-1996	NONE	
DE 4327923	A	23-02-1995	DE 9321249 U	07-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03381

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K3/36 C08K7/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 954 327 A (D. H. BLOUNT) 4. September 1990 siehe Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 34 siehe Spalte 4, Zeile 20 - Spalte 5, Zeile 2 siehe Spalte 5, Zeile 28 - Zeile 52; Ansprüche 1-6; Beispiel 26 ---	1-14
Y	US 5 081 163 A (R. W. PEKALA) 14. Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 35 siehe Spalte 3, Zeile 16 - Zeile 31; Ansprüche 1-14 --- -/--	1-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03381

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch. Nr.
Y	WO 96 15998 A (HOECHST AG) 30. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 9, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 10, Absatz 3 siehe Seite 10, Absatz 5 - Seite 11 siehe Seite 13, Absatz 5 - Seite 14, Absatz 1; Ansprüche 1-14 ----	1-14
Y	US 5 075 348 A (A. REVIS) 24. Dezember 1991 siehe Spalte 2, Zeile 24 - Spalte 3, Zeile 20; Ansprüche 1-15 ----	1-14
Y	EP 0 337 695 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 18. Oktober 1989 siehe Ansprüche 1-11 ----	1-14
A	GB 919 425 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) siehe Ansprüche 1-12 ----	1
A	US 4 659 749 A (M. E. SORNIK) 21. April 1987 siehe Ansprüche 1-4 ----	1
A	EP 0 659 530 A (RÖHM GMBH) 28. Juni 1995 siehe Ansprüche 1-6 ----	1
A	US 5 506 290 A (W. SHAPER) 9. April 1996 siehe Ansprüche 1-11 ----	1
A	DE 43 27 923 A (ARBO MEDIZIN-TECHNOLOGIE GMBH) 23. Februar 1995 siehe Ansprüche 1-20 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03381

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4954327	A	04-09-1990	KEINE	
US 5081163	A	14-01-1992	US 5086085 A	04-02-1992
WO 9615998	A	30-05-1996	AU 4175296 A	17-06-1996
			CA 2205845 A	30-05-1996
			CN 1171094 A	21-01-1998
			EP 0793626 A	10-09-1997
			FI 972164 A	21-07-1997
			JP 10509941 T	29-09-1998
			NO 972315 A	26-06-1997
			PL 320456 A	29-09-1997
US 5075348	A	24-12-1991	JP 4266973 A	22-09-1992
			US RE34992 E	04-07-1995
EP 337695	A	18-10-1989	US 4885332 A	05-12-1989
			JP 2011665 A	16-01-1990
			US 5104929 A	14-04-1992
GB 919425	A		KEINE	
US 4659749	A	21-04-1987	KEINE	
EP 659530	A	28-06-1995	DE 4343868 A	29-06-1995
			CZ 9403271 A	13-12-1995
			HU 69756 A	28-09-1995
			PL 306480 A	26-06-1995
			RU 2097186 C	27-11-1997
			SI 9400451 A	30-06-1995
			SK 156894 A	11-07-1995
US 5506290	A	09-04-1996	KEINE	
DE 4327923	A	23-02-1995	DE 9321249 U	07-11-1996



P.B. 5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ (070) 3 40 20 40
TX 31651 epo nl
FAX (070) 3 40 30 16

Europäisches
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag

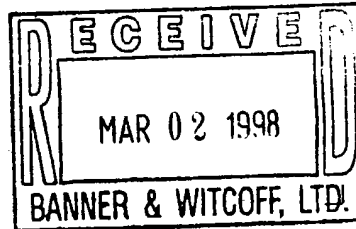
European
Patent Office

Branch at
The Hague

Office européen
des brevets

Département à
La Haye

BANNER & WITCOFF, LTD
Attn. Mr Peter D. McDermott
One Financial Center, 45th Floor
BOSTON, MA 02111
UNITED STATES OF AMERICA



Aktenzeichen/File No./No. du Dossier

TS 68015 US

Datum/Date

24.02.98

Das Europäische Patentamt übermittelt hiermit das Recherchenergebnis zu dem unten bezeichneten Antrag.

The European Patent Office herewith transmits the results of the search relating to the request indicated below.

L'Office Européen des Brevets à l'honneur de vous transmettre ci-joint le résultat des recherches concernant la demande désignée ci-dessous.

Zeichen und Datum des Antrages Applicant's reference and date Références et date de la demande	3259.73329
Gegenstand der Recherche / Subject-matter of the search / Objet de la recherche Hydrophobic silica gels and their manufacture	

OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS
Pour le Vice-Président,

R. de Best

SEARCH REPORT TS68015

The search has been directed to documents concerning the preparation of hydrophobic silica gels in general and in particular hydrophobic silica gels manufactured from a silica hydrosol at a neutral pH of about 3 to 7 and in which the hydrophobising treatment is carried out prior or simultaneously to the conversion of the hydrogel to organogel. The search revealed the following documents:

-**WO96/22942** (HOECHST AG.) This document discloses the production of modified SiO₂ aerogels; the hydrogel obtained in step (a) of the process may be reacted with at least one silylation agent, i.e. before the solvent exchange (see claim 1). Furthermore, the example 1 specifies that the pH of the hydrosol is adjusted by use of a base at 4.7.

-**WO96/14266** (HOECHST AG.) about the same process.

-**US2680696** (Edward C. Broge et al.) Siliceous solids are made hydrophobic by chemical reaction with primary or secondary monohydric alcohols, in the presence of water. See example 1: the pH of 3.8 of an aqueous colloidal silica sol is adjusted to 5.8 by addition of ammonia. Then, the pH-adjusted sol is mixed with ethyl alcohol and autoclaved. The product obtained is very hydrophobic.

-**GB783868** (Midland Silicones Limited) in the search area: this invention relates to a process for preparing hydrophobic organo-silicon powders prepared by reacting an organosilicon compound and an organogel. The siloxane may serve both as solvent in the organogel and as the reactant. Thus the preparation may involve adding the siloxane directly to a hydrogel. In this case, the siloxane will replace the water from the hydrogel forming an organogel and at the same time with the silica to form the hydrophobic product. Unfortunately, there is no mention of the hydrosol pH.

-**EP0658513** (HOECHST AG.) Preparation of a silica xerogel by pH adjustment of an aqueous water glass solution using a mineral acid. The silicic acid produced is polymerised by addition of a base (pH:4; see example 1). In the search area, except the silylating treatment is carried out after the gel is washed with an organic solvent.

-**WO96/06809** (HOECHST AG.) in the search area except the hydrophobising treatment is carried out after the conversion.

-**DD261586** (VEB Chemiewerk Bad Köstritz) The production of silica gels is carried out by gelling unstable silica sol at pH 3-8. No hydrophobisation treatment.

-**US3794713** (Henri A. Aboutboul et al.) Preparation of xerogels from aquasol having a pH from about 8 to about 9 (see claim 20). No hydrophobisation.

For your further information, the following documents are also mentioned (published after the filing date of US5708069):

-**WO97/18161** (HOECHST AG.)

-**WO97/17288** (idem)

-**WO97/17287** (idem)

-**DE19534198** (idem)

B. RIGONDAUD
(19/02/1998)